

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

28.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 4月 1日

REC'D 23 MAY 2003

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-098299

WIPO

PCT

[ST.10/C]:

[JP2002-098299]

出 願 人

Applicant(s):

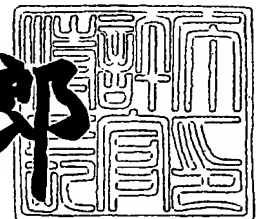
キヤノン株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033782

【書類名】 特許願

【整理番号】 4639019

【提出日】 平成14年 4月 1日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09D 11/00  
B41J 02/01  
B41J 02/04  
B41M 05/00

【発明の名称】 導電性部材及びその製造方法

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 木須 浩樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 宮町 尚利

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 村井 啓一

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077698

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】

【識別番号】 100098707

【弁理士】

【氏名又は名称】 近藤 利英子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703883

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性部材及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (i) 少なくとも多孔性表面を有している基材の、該多孔性表面にコロイド層を形成する工程と、(ii) 該コロイド層を乾燥して導電膜とする工程、とを有することを特徴とする導電性部材の製造方法。

【請求項 2】 前記コロイド層が、金属コロイド層である請求項 1 に記載の導電性部材の製造方法。

【請求項 3】 前記コロイド層を構成する金属が、銀、金又はパラジウムである請求項 1 に記載の導電性部材の製造方法。

【請求項 4】 前記コロイド層を、スピンコート法で前記多孔性表面に形成する工程を有する請求項 1 に記載の導電性部材の製造方法。

【請求項 5】 前記コロイド層を、前記多孔性表面に位置選択的に形成する工程を有する請求項 1 に記載の導電性部材の製造方法。

【請求項 6】 前記コロイド層を、インクジェット法で形成する請求項 1 又は 5 に記載の導電性部材の製造方法。

【請求項 7】 前記多孔性表面の該表面を含む表面近傍が、疑ベーマイト構造を有している請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載の導電性部材の製造方法。

【請求項 8】 前記金属コロイドの平均粒径を  $\phi 1 \text{ ave}$  とし、前記多孔性表面の平均細孔径を  $\phi 2 \text{ ave}$  としたときに、下記の条件を満たしている請求項 1 ～ 7 の何れか 1 項に記載の導電性部材の製造方法。

$$\phi 1 \text{ ave} \geq \phi 2 \text{ ave}$$

【請求項 9】 請求項 1 ～ 8 の何れか 1 項に記載の方法で製造されたことを特徴とする導電性部材。

【請求項 10】 基材の多孔性表面に導電性膜を具備している導電性部材であって、該導電性膜がコロイド粒子を含む湿式塗布膜の乾燥膜であることを特徴とする導電性部材。

【請求項 11】 前記導電膜が、有機半導体と接触している部位を有してい

る請求項 9 又は 1 0 に記載の導電性部材。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液相から導電膜を形成する導電性部材の製造方法及び該方法により得られた導電性部材に関し、詳細には、主として配線及び端子に利用できる金属導電膜等を有する導電性部材の製造方法、及びこの方法により得られる優れた導電性を有する金属コロイド導電膜等の膜を用いた有機半導体素子等の導電性部材に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来より、半導体素子等の電子デバイスにおける種々の機能膜（導電膜や絶縁膜等の薄膜）を形成する方法としては、真空プロセス、例えば、真空蒸着法、化学気相成長法（CVD）、スパッタリング法等が採用されている。これらのプロセスでは、真空を形成する必要があるため、装置が大型化し、煩雑となることが多いため、より簡易に且つ高性能の薄膜形成プロセスが要望されていた。

【0 0 0 3】

更には特開 2 0 0 1 - 2 3 4 3 5 6 公報において、基材に金属コロイドを塗布した場合、酸素プラズマ処理や、予め親インク処理又は撥インク処理によりパターンニングされた基材等を用いなければ、該金属コロイドが基材からはじかれ、所望のパターンを作成できないという問題があった。

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、簡易な装置及び方法により良好な特性の膜（薄膜）を有する導電性部材の製造方法及び該方法による導電性部材を提供することにある。

【0 0 0 5】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、（i）少な

くとも多孔性表面を有している基材（以下単に「基材」という）の、該多孔性表面にコロイド層を形成する工程と、（ii）該コロイド層を乾燥して導電膜とする工程、とを有することを特徴とする導電性部材の製造方法を提供する。

【0006】

上記本発明においては、前記コロイド層が、金属コロイド層であること；前記コロイド層を構成する金属が、銀、金又はパラジウムであること；前記コロイド層を、スピンコート法で前記多孔性表面に形成する工程を有すること；前記コロイド層を、前記多孔性表面に位置選択的に形成する工程を有すること；前記コロイド層をインクジェット法で形成すること；及び多孔性表面の、該表面を含む表面近傍が、疑ベーマイト構造を有していることが好ましい。

【0007】

また、上記本発明においては、前記金属コロイドの平均粒径を $\phi 1 \text{ ave}$ とし、前記多孔性表面の平均細孔径を $\phi 2 \text{ ave}$ としたときに、下記の条件を満たしている前記の導電性部材の製造方法を提供する。

$$\phi 1 \text{ ave} \geq \phi 2 \text{ ave}$$

【0008】

また、本発明は、前記本発明の方法で製造されたことを特徴とする導電性部材；基材の多孔性表面に導電性膜を具備している導電性部材であって、該導電性膜がコロイド粒子を含む湿式塗布膜の乾燥膜であることを特徴とする導電性部材を提供し、該導電性部材における導電膜は、有機半導体との接触部位を有しているもよい。

【0009】

本発明者は、

- 1；金属コロイド溶液を塗布し、吸収及び乾燥することで、金属コロイド粒子の周囲に元々存在する有機物を除去して、金属粒子－金属粒子コンタクトを形成する。
- 2；基材上に多孔性の吸収層を設けることで、金属コロイド粒子の保持を確実にし、高精細なパターンを作成する。

以上の対応にて、前記課題を解決し得ることを知見したものである。

## 【 0 0 1 0 】

## 【発明の実施の形態】

以下に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

## (導電性部材の製造方法)

以下、本発明の導電性部材の製造方法について詳細に説明する。本発明の導電性部材の製造方法は、基材の多孔性表面にコロイド層を形成し、該コロイド層を吸収及び乾燥して導電性部材とすることを特徴とする。本発明は、大型の装置や煩雑な方法によらず、このように簡易な方法により良好な特性の膜を有する導電性部材が得られることを可能にした。そして、本発明においては、特に、基材の多孔性表面に金属コロイド層を設け、上記の特定の処理を行うことにより、導電性に優れた導電膜を有する導電性部材を安価に得ることができる。

## 【 0 0 1 1 】

以下、本発明の導電性部材の製造方法の好ましい実施形態として、上記の金属コロイド溶液を用いた導電性部材の製造方法の例を詳述する。金属コロイド溶液は、一般に、コロイド粒子の安定化のために、図 1 に示すように、金属コロイド粒子 1 の周囲に有機物 2 が付着している。ここで、有機物 2 の例としては、クエン酸、PVP (ポリ (N-ビニル-2-ピロリドン))、MMS-NVP (メルカプトメチルスチレン-N-ビニル-2-ピロリドン) 共重合体、ポリアクリロニトリル等が挙げられる。3 は金属コロイド粒子 1 を分散するための媒体であり、有機溶媒から水まで選択可能である。

## 【 0 0 1 2 】

本実施形態においては、基材の多孔性表面に、通常、液相から金属コロイド層を形成するため、図 2 に示すように、金属コロイド層 A (未処理、即ち後述する乾燥前) は、多孔性吸収層 5 上で、金属コロイド粒子 1 が、多孔性表面による媒体の吸収により媒体 3 から分散したような状態となっている。そして、本発明に係る前記吸収及び乾燥により、金属コロイド層 A における有機物 2 及び媒体 3 が除去され、乾燥後には、金属コロイド粒子 1 間に強い接触を形成することができる。6 は PET (ポリエチレンテレフタレート) や紙等からなる基材である。

## 【 0 0 1 3 】

その様子を図3に示す。図3において、有機物2及び媒体3は吸収及び乾燥で除去され、金属コロイド粒子1のうちの粒径の小さいものは、多孔性吸収層5の穴4に落ち込み、多孔性吸収層5上の金属コロイド粒子1と結びつく。その結果、強力なアンカー効果で金属コロイド粒子1は多孔性吸収層5から剥離することがなくなる。このため、導電性が高い導電膜Bが得られるという優れた効果を有するものとなる。また、本実施形態においては、前記吸収及び乾燥による有機物と媒体の除去を同時に行うことができるため、処理される基材に影響を与えずに、基材表面に所望の導電膜を形成することができる。

#### 【0014】

本実施形態に使用されるコロイド溶液中の有機物を含む媒体の吸収は、基材の多孔性表面で行なわれる。乾燥方法としては、熱風、近赤外光線、赤外線及び遠赤外線等が挙げられる。そして、金属コロイド層の表面を乾燥するには、乾燥炉等を用いることにより行うことができる。

#### 【0015】

前記乾燥する装置としては、例えば、オーブン、キセノンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯又はそれぞれのランプにフィルターを装着したもの等が挙げられ、特にオーブンが好ましい。

#### 【0016】

基材上に金属コロイド層を形成するには、金属コロイド層を形成し得る金属コロイド粒子及び溶媒を用いて、スピンコート法、インクジェット記録用ヘッドを用いる成膜法、ディップによる成膜法又はブレードコート法等により行われ、特に、スピンコート法又はインクジェット記録用ヘッドを用いる成膜法により行われることが好ましい。

#### 【0017】

本実施形態においては、前記吸収及び乾燥により導電膜の形成が起こるため、広範な種々の金属を用いることができる。従って、前記金属コロイド層の形成に用いられる金属としては、特に制限されず、例えば、銀、金、パラジウム及び白金等が挙げられ、中でも、銀、金及びパラジウムが安定性の点で好ましい。また、前記金属コロイド層の厚みは、特に制限されないが、通常、0.1～5  $\mu\text{m}$ 、



好ましくは $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ とする。

【0018】

本実施形態に使用される、前記金属コロイド層を形成するための基材としては、例えば、ガラス基板、ポリアニリン、ポリエステル等の高分子基板、紙、PET等の可撓性の材料が挙げられる。

【0019】

本実施形態の製造方法によれば、液相から導電膜を有する導電性部材が形成でき、前記吸収及び乾燥による有機物及び媒体の除去ができるため、導電性に優れた金属導電膜を有する導電性部材を容易に且つ安価に得ることができる。

【0020】

また、本発明の導電性部材の製造方法は、前述した好ましい実施形態に限定されず、例えば、コロイド層として、前記金属コロイド層の代わりに、セレン化カドミウム、硫化カドミウム及び酸化チタン等の半導体コロイド層等を用い、半導体膜等の良好な特性の膜（薄膜）を有する導電性部材を製造する方法の形態とすることも可能である。

【0021】

（金属導電膜）

本発明の導電性部材は、その好ましい実施形態として、前述したような製造方法により得られる金属導電膜を有する導電性部材が挙げられる。本実施形態の導電性部材の導電膜は、それを構成する金属コロイド粒子の粒径が、 $5 \sim 1000 \text{ nm}$ 、特に $200 \sim 500 \text{ nm}$ 程度のものである。

【0022】

また、本実施形態の導電性部材の導電膜の厚みは、特に制限されないが、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、特に $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度である。また、多孔性吸収層の厚みはおよそ $30 \mu\text{m}$ である。

【0023】

本実施形態の導電膜を有する導電性部材は、例えば、配線、端子及び水素吸蔵合金等の用途に利用できる。特に、本実施形態の導電膜を有する導電性部材は、前述の通り優れた導電性を有するため、主として配線及び端子に好適に利用でき

る。

#### 【0024】

また、本発明の導電性部材の膜は、前述した好ましい実施形態としての導電膜に限定されず、他の機能薄膜の形態とすることもでき、例えば、有機半導体素子や、他の機能デバイスにおける機能薄膜等の用途にも利用できる。

#### 【0025】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明の導電性部材の製造方法及び該方法による導電性部材の説明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は、これらの実施例により何等制限されるものではない。

#### 【0026】

##### 〔実施例1〕

図1に示すように有機物2で保護された銀コロイド粒子の直径を $\phi 1_{ave}$ とし、該銀コロイド粒子の平均粒径を $\phi 1_{ave}$ とした場合、本実施例では $\phi 1_{ave}$ は、マイクロトラック社製の粒度分布測定機で測定したところ、10nmであった。

#### 【0027】

また、コロイド粒子の分散剤である界面活性剤としては、例えば、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪族エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、脂肪族アミドエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、多価アルコールの脂肪酸エステル、アルカノールアミンの脂肪酸アミド類等のノニオン性界面活性剤等が挙げられる。

#### 【0028】

上記のものは何れも好ましく使用されるが、より好ましくは、高級アルコールのエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物、エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物等のノニオン性界面活性剤を用いるとよい。本実施例ではアセチレノールEHを1質量%添加した。

## 【 0 0 2 9 】

次に上記銀コロイド溶液をキヤノン製のインクジェットプリンタ「B J C 6 0 0」の空のインクカセットに注入し、A 4 サイズの光沢紙「P R 1 0 1」上に、図 4 に示す電気回路パターンを印刷した。次いで該光沢紙をオーブンで 1 5 0 °C で 3 0 分間乾燥させ、パターンの定着を行った。図 4 中の電極部 A 及び B を線分 a b で切断した断面を図 5 で詳細に説明を行う。

## 【 0 0 3 0 】

図 5 中の A 及び B はそれぞれ図 4 における電極部分 A 及び B に対応し、プリンタで印刷された直後の様子を示している。5 は多孔性吸収層であるところの、擬ペーマイト構造のアルミナ水和物を含むインク受理層（多孔性表面）である。これらの擬ペーマイトは、アルミニウムアルコキシドの加水分解やアルミン酸ナトリウムの加水分解等の公知の方法で製造することができる。

## 【 0 0 3 1 】

また、そこから作られた擬ペーマイトを塗工液として用いて作成した記録媒体の場合、従来の記録媒体に比べてインク中の染料の定着が良く、発色性の高い画像を得ることができることが、特開 2 0 0 0 - 3 1 8 3 0 8 公報に開示されている。 $\phi 2$  は、擬ペーマイト構造中の細孔径であり、その断面を電子顕微鏡で観察して算出した平均径  $\phi 2_{ave}$  は、およそ 1 0 n m である。

## 【 0 0 3 2 】

このような構成になっているので、プリンタヘッドから吐出された銀コロイド溶液は、電極パターン A 及び B に着弾した直後に溶媒（この場合水）はすぐ下の多孔性吸収層に浸み込み、横方向へ滲むことがなく、電極パターンが繋がってしまうことも防止できるようになった。また、この媒体の浸み込みによって、有機物の大部分がコロイド粒子から分離除去される。

## 【 0 0 3 3 】

図 6 は、オーブンで 1 5 0 °C、3 0 分間乾燥させた後の状態を示す図である。ここでは図 5 中の有機物 2 や溶媒 3 は吸収又は飛んでしまい、残っていない。また、ここで銀コロイド粒子の平均粒径と擬ペーマイト層の平均細孔径には下記の関係がある。

$$\phi 1 \text{ ave} \geq \phi 2 \text{ ave}$$

【0034】

従って、銀コロイド粒子の一部は、疑ペーマイト層の細孔に嵌り込み、アンカー効果として電極パターンの定着性の向上に効果がある。同時に銀コロイド粒子は、疑ペーマイト層の細孔より大きいので、そこを潜り抜け、粒子同士が連なって電極Aと電極Bを導通させることもなかった。

【0035】

(導電性評価)

また、得られた銀導電膜について、テスターによる抵抗値の測定により、導電率(導電性)を評価した。その結果、図4中のA-B間の抵抗値は6Ω、B-C間は18Ωであり、導電性に優れたものであった。このように、テスターという最も初歩的で且つ接触抵抗の大きな実験条件の中で、乾燥後でこれだけの小さな抵抗値が出ており、十分に実用に耐え得るといえる。

【0036】

〔実施例2〕

図7は、本発明を利用した電界効果型(FET)トランジスタの実施例を示す図である。図中A及びBは、前記プリンタで印刷した櫛形電極である。12は撥水性の絶縁部であり、電極A(ソース)及びB(ドレイン)の印刷の前に予めオフセット印刷で形成しておいたものである。材料はポリイミドであり、日産化学の「RN-812」を用いた。これにより電極間ギャップが保たれるのである。因にチャネル長は $L=100\mu\text{m}$ 、チャネル幅 $W=4\text{mm}\times 30$ 本である。線分a bで切断した断面が図8である。

【0037】

図8において、7は電極A(ソース)であり、8は電極B(ドレイン)である。絶縁部12の下部は多孔性吸収層5の細孔4に侵入し、確実にアンカー効果を演じている。図8は、プリンタでコロイド溶液が印刷された直後の様子を示している。このような構成になっているので、プリンタヘッドから吐出された銀コロイド溶液は電極パターンA及びBに着弾した直後に溶媒(この場合水)及び媒体中に溶解している有機物はすぐ下の多孔性吸収層に染込み、横方向へ滲むことが

なく、電極パターンが繋がってしまうこともない。更に12は撥水性であるので、電極間ギャップは12の印刷精度で決まり、100  $\mu$ mのチャンネル長が作成できた。

## 【0038】

図9は、オーブンで150℃、30分間乾燥させた後の状態を示す図である。ここでは図8中の有機物2は多孔性吸収層に吸収され、溶媒3は飛んでしまい、残っていない。

## 【0039】

図10において、9は銅フタロシアニンの有機半導体を蒸着したものである。10は絶縁層であり、12と同じ日産化学の「RN-812」をスピコートでコートした。11はゲート電極であり、7、8と同じように銀コロイドをインクジェットプリンタを用いて印刷したものである。

## 【0040】

上記FETの静特性（準静的にゲート電圧 $V_g$ を変化させたときのドレイン・ソース間電圧 $V_{ds}$ に対応するドレイン・ソース間電流 $I_{ds}$ ）を測定した結果を図11に示す。この結果からも明らかなように、シリコンFETに比べれば性能は劣るが、使用範囲を限定すればFETとして使える可能性がある。

## 【0041】

## 〔実施例3〕

実施例1において、銀に代えて、金又はパラジウムを用いて、それぞれ実施例1と同様にして、金導電膜及びパラジウム導電膜を有する導電性部材を形成した。得られた導電性部材の両導電膜について、実施例1と同様の評価をしたところ、何れの導電膜も、実施例1と同様の優れた効果が得られた。

## 【0042】

## 〔実施例4〕

金属コロイド層を形成する際の成膜法を、インクジェット記録用ヘッドを用いる方法に代えて、スピコート法、オフセット印刷又はシルク印刷を用いた以外は実施例1と同様にして、銀導電膜を有する導電性部材を形成した。そして、この導電膜について実施例1と同様の評価をしたところ、実施例1と同様の優れた

効果が得られた。

【 0 0 4 3 】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、良好な特性の膜（薄膜）を有する導電性部材を提供することができ、特に、膜を液相から形成でき、吸収及び乾燥による有機物及び溶媒の除去が簡単にできるため、容易に且つ安価に導電性に優れた金属導電膜を有する導電性部材及び有機半導体素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 金属コロイド粒子の周囲に有機物が付着している状態を示す図。

【図 2】 金属コロイド溶液が多孔性表面に付与された状態を示す図。

【図 3】 有機物及び媒体が除去された状態を示す図。

【図 4】 電気回路パターンの図。

【図 5】 図 4 中の電極部 A 及び B を線分 a b で切断した断面図。

【図 6】 オープンで乾燥させた後の状態を示す図。

【図 7】 電界効果型（F E T）トランジスタを示す図。

【図 8】 図 7 中の線分 a b で切断した断面図。

【図 9】 オープンで乾燥させた後の状態を示す図。

【図 1 0】 F E T を示す図。

【図 1 1】 F E T の静特性を測定した結果を示す図。

【符号の説明】

1 : 金属コロイド粒子

2 : 有機物

3 : 媒体

4 : 穴

5 : 多孔性吸収層

6 : 基材

7、8 : 電極

9 : 有機半導体

1 0 : 絶縁層

1 1 : ゲート電極

1 2 : 絶縁部

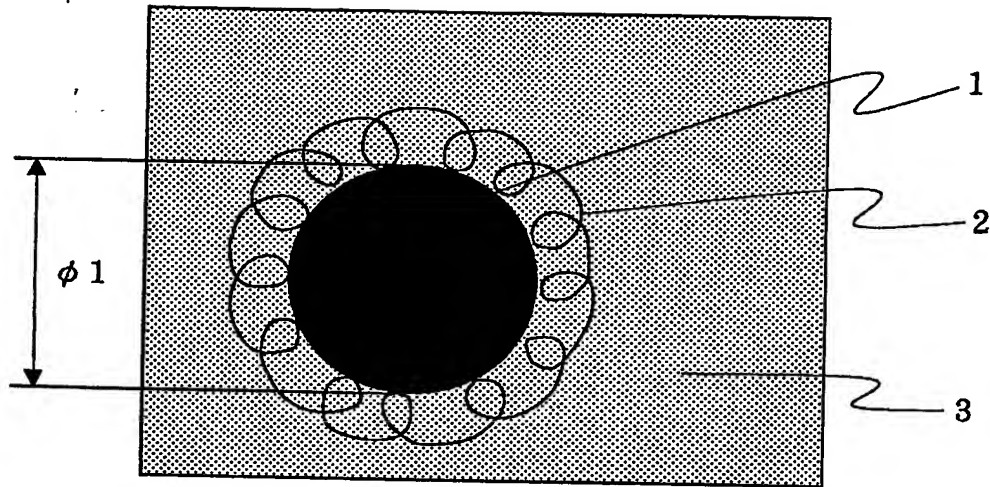
A : 金属コロイド層 (未処理)

B : 導電膜

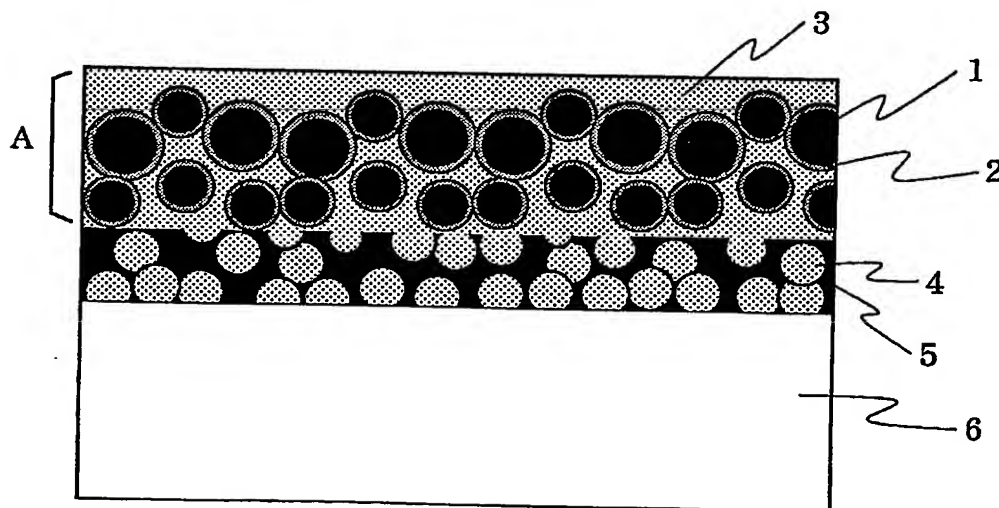
BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 図面

【図 1】

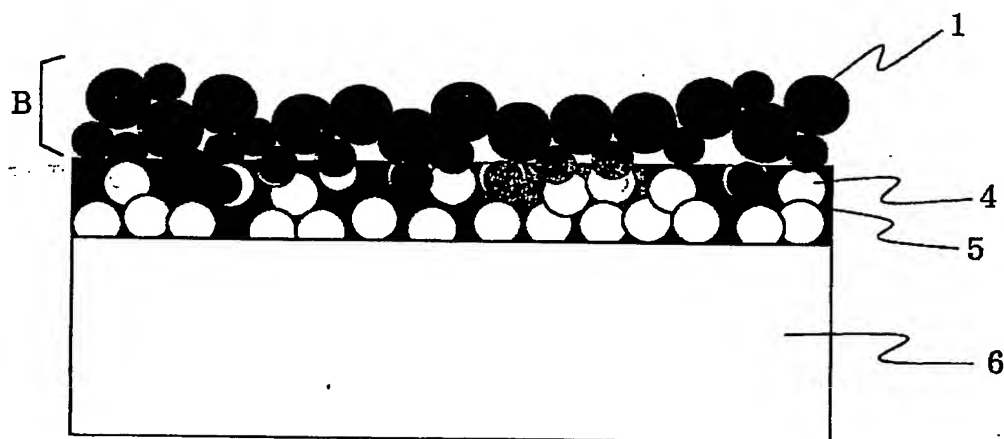


【図 2】

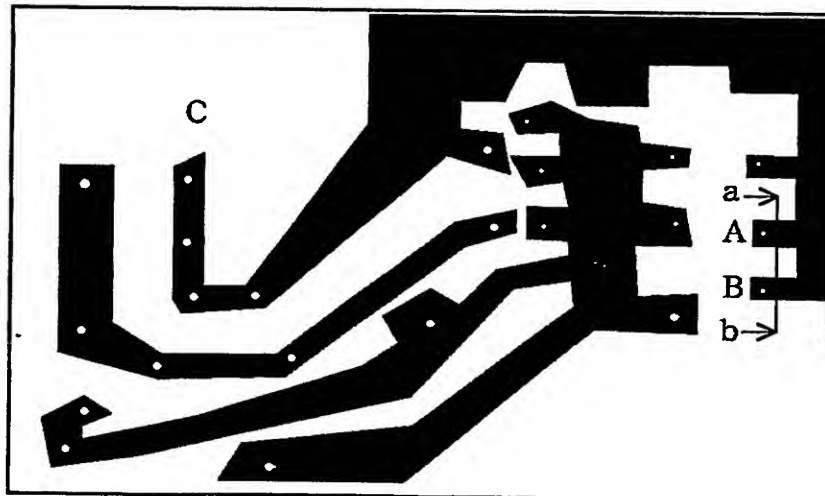




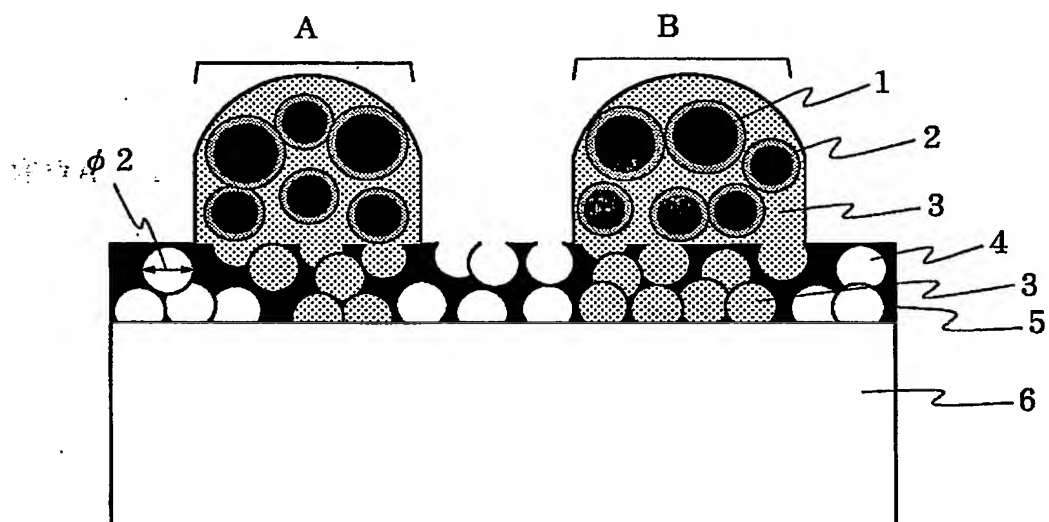
【図3】



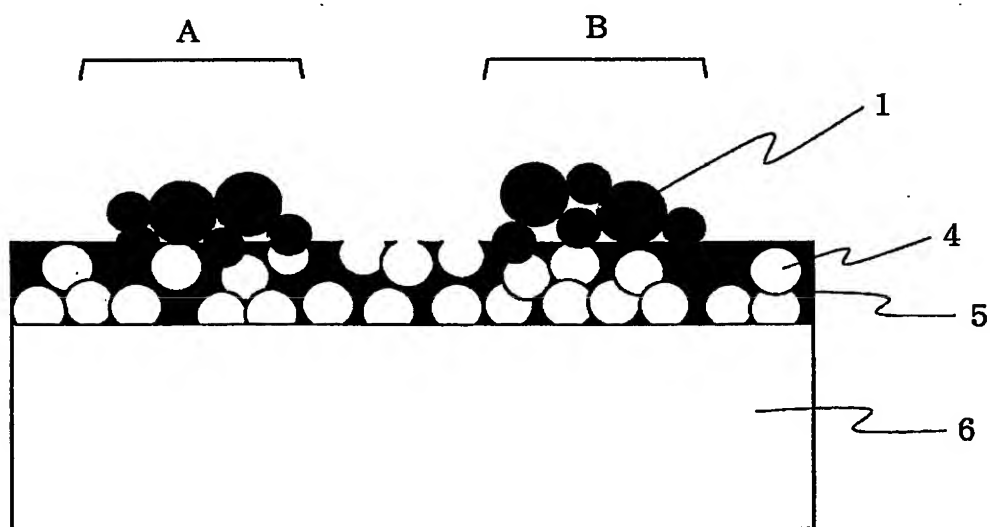
【図4】



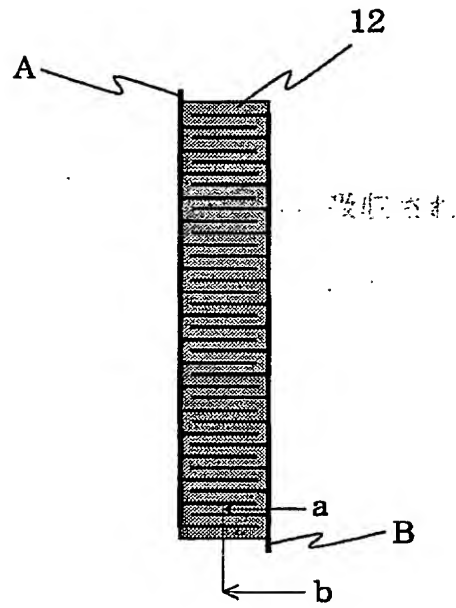
【図 5】



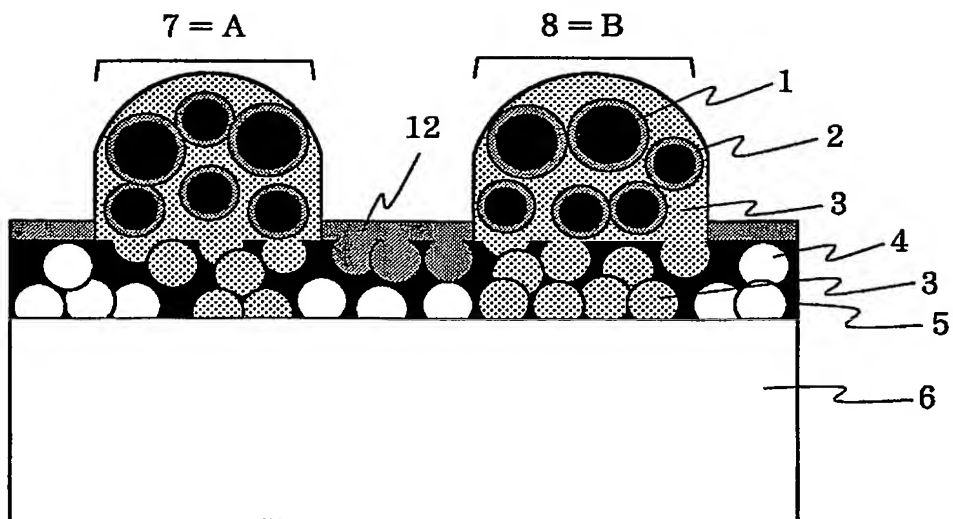
【図 6】



【図 7】

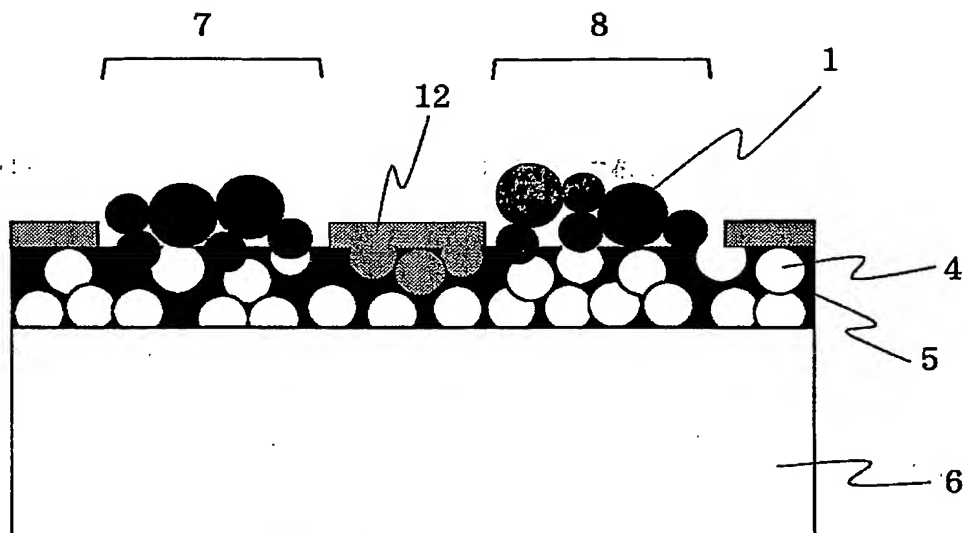


【図 8】

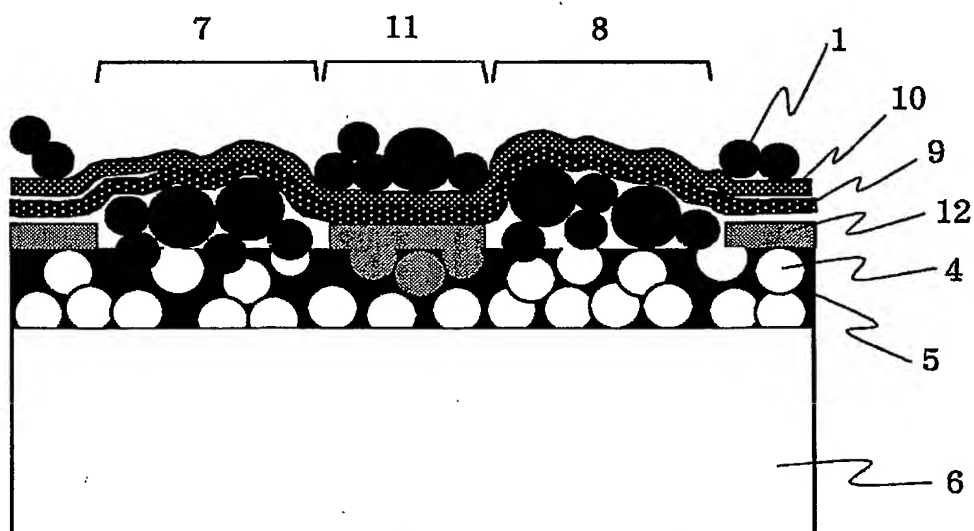


BEST AVAILABLE COPY

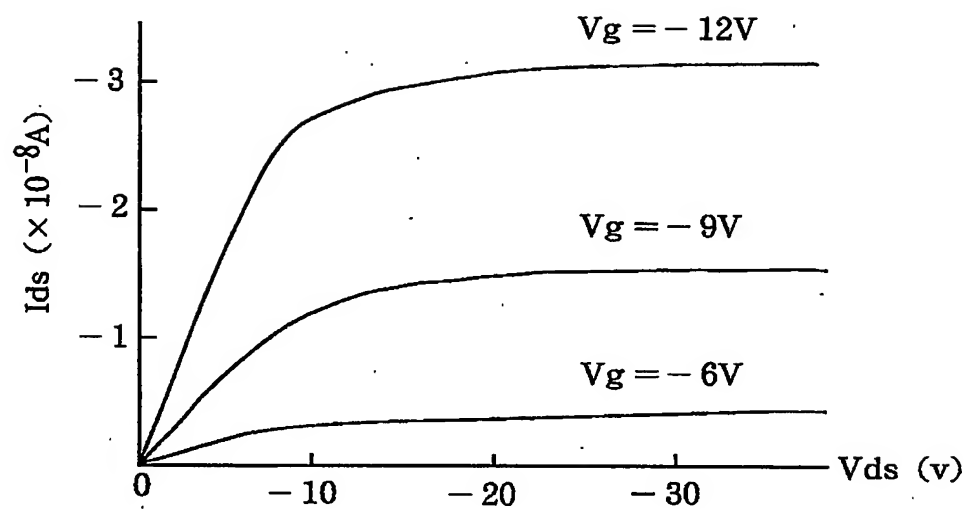
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 簡易な装置及び方法により良好な特性の膜（薄膜）を有する導電性部材の製造方法及び該方法による導電性部材を提供すること。

【解決手段】 （i）少なくとも多孔性表面を有している基材の、該多孔性表面にコロイド層を形成する工程と、（ii）該コロイド層を乾燥して導電膜とする工程、とを有することを特徴とする導電性部材の製造方法。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
氏 名 キヤノン株式会社